

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



1017 U.S. PTO
10/085126
03/01/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 FEV. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES DATE 1 MARS 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0102820 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 1 MARS 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RINUY, SANTARELLI 14, avenue de la Grande Armée 75017 PARIS	
V s références pour ce dossier (facultatif) BIF022902/FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Charbon actif à capacité d'adsorption élevée et à faible teneur en résiduel phosphorique, son procédé de préparation et des applications.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse _____ Rue _____ _____ Code postal et ville _____ Pays _____ Nationalité _____ N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» PICA Société Anonyme _____ _____ 16, rue Trézel 92300 LEVALLOIS PERRET FRANCE FRANÇAISE	

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 1 MARS 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0102820		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 190600
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BIF022902/FR	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		RINUY, SANTARELLI 14 AVENUE DE LA GRANDE ARMÉE 75017 PARIS 01 40 55 43 43	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Bruno QUANTIN N°92.1206 RINUY, SANTARELLI		 C. TRAN	

5

10

Généralités

L'invention concerne un charbon actif, son procédé de fabrication ainsi que des applications de ce produit, notamment dans le traitement d'eau.

15

Elle peut s'analyser comme une amélioration d'un charbon actif existant, connu sous la marque « PICABOL ® » pour son utilisation dans le traitement de l'eau potable. En effet la société PICA a mis au point un procédé de traitement d'eau particulier mettant avantageusement en œuvre ce produit dans un contacteur biologique d'épuration d'eau pour la production d'eau potable et procédé de pilotage associé (voir les brevets EP-0 377 356 B1, US-5 037 550 et US 5 087 354).

20

Dans ce procédé, il est mis en œuvre un filtre rempli de charbon actif (type « PICABOL ® ») fonctionnant en mode biologique : le matériau carboné sert de support pour des bactéries qui peuvent dégrader des matières organiques bio-dégradables de l'eau à traiter. L'accrochage et le développement des bactéries (tailles comprises entre 0,5 et 2 μ m) sur le matériau carboné sont rendus possibles par une macro-porosité adaptée (taille de pore supérieure à 500 Å). La présence de micro-pores (taille inférieure à 20 Å) et de méso-pores (taille comprise entre 20 et 500 Å) permet également un fonctionnement classique du filtre en adsorption.

25

30

L'adsorption de polluants organiques et inorganiques présents dans de l'eau, par du charbon actif, est très largement connue et utilisée en procédé (voir notamment : Porosity in Carbons, J.W.Patrick, 1995, ed. Edward Arnold). Ces polluants se classent ainsi : détergents, pesticides, herbicides, métaux en

trace, hydrocarbures polycycliques aromatiques, composés organiques de faible solubilité, dérivés chlorés, espèces colorées ou odorantes, acides humiques, ...

5 Ce charbon actif « PICABIOL ® » est industriellement fabriqué par un procédé d'activation chimique classique. Un mélange de granulés de bois et d'acide phosphorique est chauffé en four rotatif vers 400-500°C, puis lavé, puis séché. Cette matière première et cette activation permettent d'obtenir notamment la macro-porosité recherchée pour l'activité biologique et la porosité plus petite utile pour l'adsorption, et ce matériau donne toute satisfaction dans
10 de nombreux cas. Cependant, il possède une caractéristique généralement sous estimée, à savoir un résiduel massique de P2O5 (ou d'H3PO4 sous forme hydratée) non négligeable de 3 à 12%, qui peut constituer un handicap dans certains cas.

Les spécifications du produit « PICABIOL ® » sont résumées dans le
15 tableau ci-dessous, étant précisé que les méthodes de mesure du résiduel P2O5, du pH d'extraction, de la résistivité électrique et de la surface BET sont des méthodes internes décrites ci-après :

* Résiduel P2O5 (en %) :

20 Le charbon actif est mis en extraction aqueuse par un système classique de SOXHLET chauffé à ébullition pendant 12 heures (5 g de charbon actif pour 300 ml d'eau). Les eaux d'extraction et de rinçage sont récupérées puis complétées à 500 ml par de l'eau déminéralisée.

25 Le dosage du P2O5 commence par la préparation d'une solution mère de KH2PO4 de titre connu ; elle sert à la préparation, par différentes dilutions, des solutions d'étalon. Ces solutions d'étalon sont mises en contact avec un réactif Vanado-molybdique, puis analysées par un Spectromètre UV calibré pour lire la densité optique à 420 nm, en référence à de l'eau déminéralisée. Ce dosage colorimétrique permet donc d'établir une corrélation
30 entre la densité optique et la quantité de P2O5 en solution puis de doser la solution d'extraction. Le résultat final est exprimée Masse de P2O5/Masse de Charbon actif, en %.

Il faut noter que la méthode permet de doser en réalité l'espèce chimique phosphate (PO_4^-) qui est exprimée ensuite en P_2O_5 .

**** pH d'extraction :**

Le charbon actif (10g) est porté à ébullition dans de l'eau du robinet (150 ml) pendant 5 à 10 minutes. Le tout est filtré sur filtre plissé. Le filtrat est laissé refroidir à température ambiante. Un appareil de mesure de pH calibré permet de mesurer le pH du filtrat et donc le pH d'extraction.

***** Résistivité électrique en (Ohm.cm) :**

Le charbon actif en poudre est placé dans le corps cylindrique d'un moule isolant. Un piston vient appliquer une pression sur la poudre ainsi tassée. Un Ohmmètre calibré mesure la résistance électrique (R en Ohm) entre la base supérieure et inférieure du cylindre tassé de charbon actif. La section de ces bases est de 2 cm^2 .

La mesure se fait pour une pression de 130 Kg.F. Une échelle graduée en cm sur le piston permet de relever la hauteur du cylindre tassé de charbon actif (H en cm).

La résistivité électrique est exprimée par $(R \times 2 \text{ cm}^2)/H$ en Ohm.cm.

****** Mesure de la surface BET (et des distributions poreuses) :**

Ces données sont issues d'une mesure d'isotherme d'adsorption d'Argon à 77°K effectuée par un appareil ASAP 2000M – Micromeritics.

Caractéristiques	Méthode de mesure interne PICA ou ASTM	Valeurs
Adsorption de CCl ₄ en %	L22, n°6 ou ASTM D3467-94	60 à 120%
Adsorption de Butane en %	L23, n°3 ou ASTM D5742-95	22 à 47%
Indice d'iode en mg/g	L26, n°5 ou ASTM D4607-94	> 900
pH d'extraction	L21, n°7	1 à 2
Surface BET en m ² /g	L17, n°5	> 900
Résiduel P ₂ O ₅ en %	L34, n°7	3 à 12%
Densité apparente en g/ml	L04, n°6 ou ASTM D2854-93	0,18 à 0,32
Dureté Ball Pan Hardness %	L07, n°5 ou ASTM D3802-94	50 à 65%
Résistivité électrique En Ohm.cm	L14, n°6	> 500

Les plages indiquées, notamment pour les caractéristiques d'activité, représentent d'une part la variation du paramétrage possible du procédé, et, d'autre part, la variation du produit pour un même paramétrage de procédé (hétérogénéité due aux variations des matières premières, des conditions d'activation, ...). Ceci est classique pour toute fabrication industrielle de charbon actif en procédé continu ou discontinu.

L'exploitation du procédé par contacteur biologique a mis en évidence, dans certains cas, des problèmes particuliers liés à la nature des impuretés du charbon actif employé. Ainsi, lors de la mise en eau d'un filtre

rempli de « PICABIOL ® », une grande part du résiduel de P_2O_5 est parfois lixiviée par l'eau. L'eau qui ressort du filtre est alors enrichie en P_2O_5 ou, plus exactement, en espèce chimique PO_4^- et, de plus, acidifiée par l'acide correspondant. L'exploitant d'une station de traitement d'eau, peut dans
5 certains cas, en fonction des conditions locales du milieu naturel, avoir des problèmes pour pouvoir rejeter cette eau. Elle doit en effet satisfaire la législation locale en terme de qualité : teneur en $P_2O_5 < 5 \text{ mg/l}$ et $pH > 6,5$ pour la législation européenne. Ces valeurs ne peuvent être atteintes en sortie de filtre qu'après passage d'un grand volume d'eau. Il en découle que ces
10 contraintes d'exploitation peuvent amener des surcoûts non négligeables pour le procédé, par la gestion de ces quantités d'eau importantes de qualité non potable. Ce relargage acide peut limiter les utilisations du « PICABIOL ® » pour tout type de filtre utilisé pour purifier un liquide ou une solution.

Une autre conséquence de ce résiduel de P_2O_5 peut être la fixation
15 assez rapide d'ions Calcium. Une part du P_2O_5 reste présent sur la surface carbonée lors de la mise en eau du filtre. Ces espèces phosphorées peuvent alors fixer rapidement les ions Calcium présent dans l'eau à traiter par affinité chimique. Ceci peut initier des mécanismes de précipitation de Carbonate de Calcium et aboutir à un vieillissement prématuré du charbon actif par
20 obstruction d'une partie de la porosité. On a ainsi observé lors du fonctionnement d'un filtre de « PICABIOL ® », par prélèvement d'échantillons, des teneurs en Calcium sur le charbon actif de l'ordre de 20000 ppm, 30000 ppm et 35000 ppm pour respectivement, 2 mois, 3 mois et 6 mois de durée de vie. Ces teneurs sont assez élevées pour polluer l'activité du charbon actif. Par
25 ailleurs, cette précipitation de Calcium en surface du charbon actif peut être problématique lors de la régénération thermique du charbon actif usé. Lors du traitement de régénération thermique, ce Calcium a pour effet de modifier la porosité du charbon actif (voir : The Effect of Metals on Thermal Regeneration of Granular Activated Carbon, AWWA Research Foundation review, 1994).

30 L'invention a pour objet de pallier ces inconvénients tout en conservant les performances que peut déjà avoir un charbon actif tel que le « PICABIOL ® » grâce à un charbon actif, dont la porosité permet un très bon

fonctionnement aussi bien en mode biologique qu'en mode par adsorption, et dont la pureté chimique permette une meilleure utilisation en traitement d'eau (avec notamment une minimisation des impuretés de phosphore et de l'acidité).

Elle vise en outre un procédé de fabrication d'un tel charbon actif, et son application au traitement de l'eau, notamment pour éliminer certains polluants.

L'invention propose à cet effet un charbon actif ayant les caractéristiques suivantes :

- indice CCl₄ compris entre 120% et 190%,
10 • teneur en P₂O₅ au plus égale à 2 %,
• pH d'extraction supérieur à 7,
• densité apparente comprise entre 0,18 g/ml et 0,32 g/ml, et
• résistivité électrique inférieure à 1,5 Ohm.cm.

Ce charbon actif combine donc, notamment, une grande capacité d'adsorption, une faible quantité de P₂O₅ et un pH neutre ou basique.

Selon des dispositions préférées de l'invention, éventuellement combinées :

- ce charbon actif a une surface BET d'au moins 2000 m²/g, et/ou il a un indice d'iode d'au moins 1750 mg/g et/ou il a un coefficient d'adsorption de butane de 45 % à 75 % ; il faut noter qu'il s'agit là de mesures de la capacité d'adsorption.
20
- ce charbon actif a une dureté Ball Pan Hardness au minimum de 65 % ; en effet les critères de choix d'un charbon actif peuvent intégrer des caractéristiques mécaniques.
- Il est obtenu sous forme de grain ou de poudre, ce qui le rend tout particulièrement apte à de nombreux usages en traitement d'eau.
25
- Il contient un volume de micropores d'au moins 0,50 ml/g et un volume de mésopores d'au moins 0,30 ml/g, ce qui contribue à garantir une grande capacité d'adsorption.
30

L'invention propose en outre un procédé adapté à préparer le charbon actif précité, c'est à dire un procédé de fabrication d'un charbon actif, comportant les étapes suivantes :

- 5 • préparation d'un charbon actif précurseur par activation chimique à l'acide phosphorique d'une matière première,
- neutralisation de ce précurseur par une solution aqueuse,
- activation thermique.

Il y a donc bien neutralisation des effets induits par la préparation du charbon actif précurseur tout en conservant les avantages.

10 Selon des dispositions préférées de l'invention, éventuellement combinées :

- le précurseur est obtenu par activation chimique de bois à l'acide phosphorique, ce qui correspond notamment au cas du « PICABIOL ® »

- le précurseur a les caractéristiques suivantes :

- 15 • indice CCl₄ compris entre 60% et 120%,
- teneur en P₂O₅ comprise entre 3 % et 12 %,
- pH d'extraction compris entre 1 et 2,
- densité apparente comprise entre 0,18 g/ml et 0,32 g/ml, et
- résistivité électrique supérieure à 500 Ohm.cm ; les caractéristiques
- 20 précitées sont celles dont les valeurs sont améliorées selon l'invention ; ce précurseur a de préférence en outre les caractéristiques suivantes :
- coefficient d'adsorption de butane de 22 % à 47 %,
- indice d'iode d'au moins 900 mg/g,
- surface BET d'au moins 900 m²/g,
- 25 • dureté Ball Pan Hardness comprise entre 50 et 65 % ; il est à noter que la combinaison de ces caractéristiques correspond à celles qui définissent un charbon actif de type « PICABIOL ® ».

- l'étape de neutralisation est effectuée avec de l'urée ou de l'ammoniaque ; ces bases se révèlent en effet à la fois efficaces et de prix
- 30 modéré.

- Lors de cette étape de neutralisation, le rapport Base/Précurseur est avantageusement compris entre 0,1 et 0,3 ce qui

correspond à un excès de base par rapport à ce qui est strictement nécessaire pour neutraliser l'acide phosphorique résiduel.

- Le rapport Eau/Précurseur est de préférence compris entre 1,5 et 2,5 ce qui en pratique donne un aspect mouillé au produit, permettant
5 une bonne diffusion des réactifs dans la porosité du matériau carboné.

- Il peut y avoir dans l'étape de neutralisation un séchage pour, le cas échéant, ramener l'humidité du produit à une valeur inférieure à 10 %.

- L'étape d'activation est conduite à une température
10 réactionnelle comprise entre 800 °C et 1000 °C, ce qui correspond à un bon compromis réactionnel.

- Cette étape d'activation est réalisée dans un four en présence de vapeur d'eau et/ou de dioxyde de carbone.

- Le précurseur peut avoir en pratique une granulométrie
15 supérieure au tamis ASTM n° 70 (212 microns) ; il y a alors avantageusement, après activation, une étape de mise à granulométrie.

L'invention propose plusieurs applications pour le charbon actif défini ci-dessus : il s'agit notamment de l'utilisation du charbon actif pour le traitement d'eau comportant des matières organiques, de l'utilisation du
20 charbon actif pour l'élimination de l'atrazine, ou encore de l'utilisation du charbon actif pour l'élimination des chloramines.

Description

Des objets, caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de
25 la description qui suit, donnée à titre illustratif non limitatif en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un schéma de principe du procédé de fabrication d'un charbon actif conforme à l'invention,
- la figure 2 est un graphe corrélant, pour trois charbons actifs, dont
30 celui de l'invention, la concentration à l'équilibre en atrazine (microgrammes par litre) à la capacité d'adsorption d'atrazine (microgrammes par milligramme),

- la figure 3 est un graphe corrélant, pour les trois mêmes charbons actifs, la charge en charbon actif (en mg/l) à l'abattement en densité optique (en %), et
- la figure 4 est un graphe montrant, pour ces trois charbons actifs, l'abattement en chloramines (en %).

5 Le procédé de l'invention peut s'analyser comme l'addition d'un traitement particulier à un procédé connu, tel que le procédé de fabrication d'un charbon actif type « PICABIOL ® », c'est à dire faisant intervenir, une activation chimique à l'acide phosphorique. Il est rappelé ici que le charbon actif

10 « PICABIOL ® » est fabriqué industriellement par activation chimique à l'acide phosphorique de granulés de bois entre 400-500°C. La taille de particule du précurseur granulaire est de préférence supérieure en dimension au tamis ASTM n° 70 (ouverture de maille = 212 µm). Cette dimension est ici arbitrairement prise pour définir la notion de Grain (taille supérieure à ce seuil)

15 et de Poudre (taille inférieure à ce seuil).

Selon l'invention le précurseur est alors traité successivement de la façon suivante :

- Etape 1 dite de Neutralisation :

20 Le charbon actif précurseur est mis en contact avec une solution aqueuse d'une base pour neutraliser l'acidité du charbon actif. La base utilisée est avantageusement l'urée ou l'ammoniaque ; elle est mise en solution aqueuse à température ambiante. Le rapport massique « Base/Précurseur » est de préférence compris entre 0,1 et 0,3 ; il correspond à un excès de la stoechiométrie de la réaction de neutralisation du résiduel d'acide phosphorique

25 par la base.

Les quantités de solution basique sont avantageusement ajustées pour obtenir un charbon actif d'aspect mouillé, ce qui correspond en pratique à un rapport massique « Eau/Précurseur » compris entre 1,5 et 2,5. Cette quantité permet une bonne diffusion des réactifs dans la porosité du matériau

30 carboné.

Industriellement, ce traitement peut être effectué en batch ou en continu.

Cette étape de Neutralisation est si nécessaire suivie d'un séchage pour ramener le produit à une teneur en humidité inférieure à 10%

- Etape 2 dite d'Activation thermique :

5 Le charbon actif neutralisé est ensuite introduit dans un four d'activation en condition dite « physique » ou « thermique ». Ce four peut être un four tubulaire rotatif en continu, ou un four en lit fluidisé.

Les conditions d'activation physique sont principalement :

* Température réactionnelle comprise entre 800 et 1000°C.

10 * Gaz activant introduit dans le four : vapeur d'eau ou dioxyde de carbone

* Mode de chauffage : direct ou indirect.

Pour conduire ce procédé d'activation, la durée d'activation ou autrement dit le temps de séjour vont fixer les caractéristiques du produit fini, pour une température donnée. Ce temps de séjour ne peut être défini
15 précisément pour un système en continu, car il dépend de la technologie employée et des caractéristiques géométrique du four. Une autre façon de préciser le degré d'activation lié au temps d'activation est d'exprimer le rendement massique obtenu : plus le temps d'activation est long, plus l'activité obtenue est forte et par conséquent plus le rendement massique est faible par
20 consommation de carbone. Enfin, l'activité finale du produit est également conditionnée par le niveau d'activité du précurseur.

Les caractéristiques du produit neutralisé et activé par ce procédé sont alors les suivantes :

Caractéristiques	Méthode de mesure interne PICA ou ASTM	Valeurs
Adsorption de CCl ₄ en %	L22, n°6 ou ASTM D3467-94	120 à 190%
Adsorption de Butane en %	L23, n°3 ou ASTM D5742-95	45 à 75%
Indice d'iode en mg/g	L26, n°5 ou ASTM D4607-94	> 1750
Surface BET en m ² /g	L17, n°5	> 2000
Densité apparente en g/ml	L04, n°6 ou ASTM D2854-93	0,18 à 0,32
pH d'extraction	L21, n°7	7 à 11
Résiduel P ₂ O ₅ en %	L34, n°7	< 2%
Dureté Ball Pan Hardness %	L07, n°5 ou ASTM D3802-94	> 65%
Résistivité électrique En Ohm.cm	L14, n°6	< 1,5

Les plages indiquées, notamment pour les caractéristiques d'activité, proviennent d'une part de la variation du paramétrage possible du procédé, et, d'autre part, de la variation du produit pour un même paramétrage de procédé (hétérogénéité due aux variations des matières premières, des conditions d'activation, ...). Ceci est classique pour toute fabrication industrielle de charbon actif en procédé continu ou discontinu.

On peut constater que le traitement appliqué a eu pour effet :

- de volatiliser ou sublimer les espèces phosphorées du charbon actif dans le flux gazeux et de réduire d'autant l'acidité du charbon actif. Le niveau de P₂O₅ résiduel est en effet fortement diminué et le produit ne présente plus de caractère acide lors d'une mise en eau.

- de structurer le squelette carboné à haute température et de le rendre plus résistant mécaniquement et conducteur électriquement (dureté et résistivité). Cette structuration est assimilable à une étape de carbonisation donnant un matériau plus « graphité ».

- 5 - de créer une porosité supplémentaire par un mécanisme d'oxydation contrôlée du carbone et d'augmenter d'autant la capacité d'adsorption. Cette capacité d'adsorption correspond au volume poreux ; elle se caractérise par plusieurs méthodes et caractéristiques toutes liées entre elles, à savoir : la capacité CCl₄ ou butane, l'indice d'iode, ou la surface BET.

10 Le niveau de capacité obtenu sera dépendant du temps d'activation et de l'activité initiale du produit de départ.

- Etape 3 dite de Mise à Granulométrie :

15 Le produit est alors mis à la granulométrie désirée, par tamisage, associé ou non à une unité de concassage pour les refus de tamisage. Ceci permet d'obtenir la répartition granulométrique voulue pour du charbon actif en grain. Pour du charbon actif en poudre, il est nécessaire de procéder à un broyage ou de récupérer les fractions fines de tamisages.

20 Ce procédé aboutit donc à un nouveau charbon actif assez remarquable possédant les avantages suivants (ses propriétés analysées ci-dessus ne sont pas modifiées par la mise à la granulométrie) :

- Faible niveau résiduel en P₂O₅ n'entraînant pas de lixiviation ni d'acidification lors d'une mise en eau.

- Gain de capacité impliquant un fonctionnement beaucoup plus efficace en mode par adsorption.

25 La figure 1 représente de façon schématique l'ensemble du procédé de fabrication tel qu'il vient d'être décrit.

30 Les exemples ci-dessous de mise en œuvre de l'invention précisent certaines conditions de fabrication et les caractéristiques des produits correspondants (les produits selon l'invention sont désignés ci-dessous sous la référence GX 191 ER . Les masses sont données pour une base sèche de matière solide.

Exemple 1

a) Précurseur sélectionné (obtenu selon le procédé défini à propos du « PICABIOL ® »):

Granulométrie : Mesh 6x16

5 Activité CCl₄ : 120%

pH : 1,9

Résiduel P₂O₅ : 4%

b) Neutralisation :

Ratio massique Urée/Précurseur : 0,25

10 Ratio massique Eau/Précurseur : 2,2

Mélange en batch sous agitation pendant quelques minutes

Séchage à 110°C en four rotatif

c) Activation :

Four rotatif d'activation par alimentation continue en produit à activer

15 Débit d'alimentation de précurseur : 700 Kg/h en moyenne

Température : 850 à 900°C

Gaz activant : vapeur d'eau à 300 Kg/heure en moyenne

Quantité traitée : 1150 Kg

Le rendement massique de ce traitement thermique est de : 40%

20 d) Produit obtenu après tamisage :

Granulométrie : Mesh 10x25

Activité CCl₄ : 137%

Densité apparente : 0,24 g/ml

pH : 8

25 Résiduel P₂O₅ : 0,6%

Cet exemple montre le changement significatif de la pureté chimique du produit ainsi qu'un gain d'activité.

Exemple 2

a) Précurseur sélectionné :

30 Granulométrie : Mesh 16x60

Activité CCl₄ : 75%

pH : 1,5

Résiduel P₂O₅ : 7,5%

b) Neutralisation :

Ratio massique Urée/Précurseur : 0,18

Ratio massique Eau/Précurseur : 2

5 Mélange en batch sous agitation pendant quelques minutes

Séchage à 110°C en four rotatif

c) Activation :

Four rotatif d'activation par alimentation continue en produit à activer

Débit d'alimentation de précurseur : 220 à 240 Kg/h

10 Température : entre 820 et 880°C

Gaz activant : vapeur d'eau entre 200 et 250 Kg/h

Quantité traitée : 10900 Kg

Le rendement massique de ce traitement thermique est de : 34%

d) Produit obtenu après tamisage :

15 Granulométrie : Mesh 40x100

Activité CCl₄ : 148% en valeur moyenne

Indice d'iode : 1900 mg/g

Densité apparente : 0,24 g/ml

pH : 8

20 Résiduel P₂O₅ : 1%

Résistivité électrique : 0,6 Ohm.cm

Cet exemple montre le changement significatif de la pureté chimique et de la capacité d'adsorption du charbon actif. Une porosité importante a été développée. La surface BET de ce produit est de 2250 m²/g. Les volumes microporeux et mésoporeux sont, respectivement, de 0,77 ml/g et 0,45 ml/g. Enfin, le diamètre médian de pore est de 15,4 Å.

Exemple 3

a) Précurseur sélectionné :

Granulométrie : Mesh 16x30

30 Activité CCl₄ : 100% en moyenne

pH : 1,5

Résiduel P₂O₅ : 3%

b) Neutralisation : aucune

Ratio massique Urée/Précurseur : 0

Ratio massique Eau/Précurseur : 0

c) Activation :

5 Four rotatif d'activation par alimentation continue en produit à activer

Débit d'alimentation de précurseur : 160 Kg/h en moyenne

Température : entre 830 à 880°C

Gaz activant : vapeur d'eau à 290 Kg/h en moyenne

Quantité traitée : 9280 Kg

10 Le rendement massique de ce traitement thermique est de : 33%

d) Produit obtenu en sortie de four :

Granulométrie : passant Mesh 16

Activité CCl₄ : 148 %

Indice d'iode : 1750 mg/g

15 Densité apparente : 0,2 g/ml

pH : 3,7

Résiduel P₂O₅ : 2%

Résistivité électrique : 0,4 Ohm.cm

20 Cet exemple montre clairement que sans étape de neutralisation, le produit après traitement thermique voit son pH augmenter mais pas suffisamment pour être proche de la neutralité. Un gain d'activité est néanmoins obtenu.

Tous ces exemples de fabrication et de produits obtenus ne sont pas limitatifs dans le procédé et son paramétrage.

25 Le fonctionnement en mode par adsorption du produit GX 191 ER a été validé expérimentalement par des tests en milieu aqueux illustrés dans les exemples 4,5 et 6 suivants:

Exemple 4 : Capacité d'adsorption d'Atrazine (Herbicide présent dans l'eau).

30 Des isothermes d'adsorption à température ambiante ont été réalisés en mettant en contact différentes masses de charbon actif réduit en poudre avec un volume fixe d'une solution aqueuse reconstituée (eau déminéralisée)



d'atrazine à 100 µg/l. Après un temps de contact de 5 jours sous agitation et à l'abris de la lumière, l'eau est filtrée sur filtre plissé puis dosée en Atrazine par un dispositif HPLC et un détecteur UV (matériel WATERS). Les résultats sont ensuite exprimés graphiquement sous la forme classique de FREUNDLICH en

5 échelle Log/Log, avec la Capacité d'adsorption en Atrazine par masse de charbon actif (en µg/mg) en fonction de la concentration à l'équilibre en Atrazine (en µg/l). Ces conditions et cette forme graphique permettent de comparer l'efficacité de différents charbons actifs à l'équilibre (voir la figure 2).

Il ressort que le produit GX191ER, issu de la fabrication de l'exemple

10 1, a une efficacité aussi bonne qu'un charbon actif de base minéral, PICACARB, et plus élevée qu'un charbon actif type « PICABIOL ® ». La différence de capacité pour une même concentration à l'équilibre est supérieure au minimum d'un facteur 3.

Cette efficacité démontrée pour un Herbicide connu dans le

15 traitement d'eau peut être généralisée à d'autres pesticides ou espèces organiques polluantes de taille moléculaire semblable.

Exemple 5 : capacité d'adsorption de Matières Organiques d'eau de rivière.

L'essai consiste à mettre en contact un volume fixe d'une eau de

20 rivière (Le Cher – France) avec différentes masses de charbon actif réduit en poudre, pendant un temps de 2 heures sous agitation et à 25°C, et de mesurer l'abattement en Matières Organiques de l'eau après filtration. La concentration en Matières Organiques est mesurée par Spectrométrie UV et elle est exprimée en Densité Optique à 254 nm. Cette longueur d'onde est caractéristique des

25 liaisons chimiques entre les atomes de Carbone et Oxygène.

Les résultats sont représentés par un graphe exprimant l'abattement de Densité Optique ($DO_{\text{initial}} - DO/DO_{\text{initial}}$) en fonction de la concentration en Charbon actif dans l'eau (voir la figure 3).

Les Matières Organiques sont des composés de poids moléculaire

30 assez élevé et donc de taille importante. Pour adsorber ces composés, la porosité doit être adaptée pour faciliter leur accessibilité. Il faut remarquer que les matières organiques, en quantité et qualité, sont spécifiques à l'eau

échantillonnée, et donc conditionnent en partie les résultats. Un charbon actif à porosité assez fermée, PICACARB, est moins performant que des charbons actifs, PICABIOL et GX191ER, à porosité plus ouvertes. Le GX191ER, issu de la fabrication de l'exemple 1, se distingue aussi par son activité globale plus élevée et donc une plus forte capacité.

Exemple 6 : Capacité d'adsorption de Monochloramine (NH₂Cl)

Comme on le sait, il s'agit d'un polluant présent dans l'eau, produit par le traitement de Chloration avec la présence d'ammoniaque.

Les capacités ont été mesurées à partir d'une solution aqueuse (eau déminéralisée) reconstituée de Monochloramine (NH₂Cl) à 3 mg/l. La Monochloramine est préparée dans l'eau par réaction des quantités suffisantes de Chlorure d'ammonium, NH₄Cl, et d'Hypochlorite de Sodium, NaClO. Le pH est ajusté au dessus de 11 par ajout de Soude concentrée. La méthode de dosage des Chloramines dans l'eau utilisée est celle de la norme NF T 90-038, soit la méthode par dosage colorimétrique avec le réactif DPD du Chlore combiné (correspondant à la Monochloramine si pH >6) qui représente la différence entre le Chlore total et le Chlore libre.

L'essai consiste ensuite à introduire dans un volume fixe de cette eau reconstituée (1000 ml) sous agitation avec un barreau magnétique, une quantité fixe de charbon actif réduit en poudre (250 mg) puis, au bout d'un temps de contact défini (1 minute), de filtrer rapidement la solution sur filtre plissé avec une pompe à vide à eau. Le temps de filtration est imposé entre 10 et 15 secondes pour récupérer 250 ml de filtrat. Le filtrat est finalement dosé en Monochloramine pour déterminer l'abattement en concentration ($C_{\text{initial}} - C / C_{\text{initial}}$) – voir la figure 4.

Le GX 191 ER, issu de la fabrication de l'exemple 1, réduit de moitié la concentration en NH₂Cl de l'eau. Le temps de contact assez court permet de montrer une cinétique d'adsorption rapide, favorisée par une porosité ouverte permettant une bonne accessibilité du polluant. La forte capacité permet de plus une forte adsorption.

Tous ces exemples illustrent donc la très bonne capacité d'adsorption du charbon actif selon l'invention vis à vis de polluants dans de



l'eau à traiter. Ces efficacités sont directement liées à l'importante porosité développée par ce produit.

Ils ne sont pas limitatifs dans les conditions expérimentales d'utilisation ni dans les types de polluants à adsorber.

5 **Exemple 7**

Enfin, une autre utilisation possible du produit GX 191 ER est son incorporation dans tout système d'électrode dite à double couche pour une application connue sous le nom de « Super Capacité Electrique ». Une Super Capacité est une unité qui permet de stocker et de délivrer rapidement du
10 courant électrique. L'avantage de ces unités par rapport à des batteries conventionnelles par exemple, est de pouvoir délivrer de fortes puissances sur un nombre important de cycle Charge/Décharge.

Le charbon actif compose, en partie, l'électrode qui sert à piéger les ions d'un électrolyte aqueux ou organique et donc à stocker la quantité de
15 courant correspondante ; l'adsorption de ces ions est favorisée par un potentiel électrique aux bornes de 2 électrodes (charge). Cette quantité de courant peut être restituée de façon réversible pour produire du courant (décharge). La faible résistivité électrique du GX 191 ER permet également un bon écoulement des charges électriques. Les Supercapacités permettent ainsi de fournir de fortes
20 puissances électriques. L'invention ne porte pas sur cette application aussi celle-ci ne sera pas décrite plus en détail. Simplement, l'innovation permet d'obtenir un produit dont certaines caractéristiques sont primordiales et nécessaires pour cette application : une forte capacité d'adsorption, une porosité adaptée pour l'adsorption des ions et une relativement bonne
25 conductivité électrique.

REVENDEICATIONS

1. Charbon actif ayant les caractéristiques suivantes :

- indice CCl_4 compris entre 120% et 190%,
- teneur en P_2O_5 au plus égale à 2 %,
- pH d'extraction supérieur à 7,
- densité apparente comprise entre 0,18 g/ml et 0,32 g/ml, et
- résistivité électrique inférieure à 1,5 Ohm.cm.

2. Charbon actif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une surface BET d'au moins 2000 m^2/g .

3. Charbon actif selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'il a un indice d'iode d'au moins 1750 mg/g.

4. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il a un coefficient d'adsorption de butane de 45 % à 75 %.

5. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il a une dureté Ball Pan Hardness au minimum de 65 %.

6. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il a une répartition granulométrique dont la taille de particule est inférieure à 4,75 mm et supérieure à 0,15 mm.

7. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient un volume de micropores d'au moins 0,50 ml/g et un volume de mésopores d'au moins 0,30 ml/g.

8. Procédé de fabrication d'un charbon actif, comportant les étapes suivantes :

- préparation d'un charbon actif précurseur par activation chimique à l'acide phosphorique d'une matière première,
- neutralisation de ce précurseur par une solution aqueuse,
- activation thermique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le précurseur est obtenu par activation chimique de bois à l'acide phosphorique.



10. Procédé selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que le précurseur a les caractéristiques suivantes :

- indice CCl₄ compris entre 60% et 120%,
- teneur en P₂O₅ comprise entre 3 % et 12 %,
- 5 • pH d'extraction compris entre 1 et 2,
- densité apparente comprise entre 0,18 g/ml et 0,32 g/ml, et
- résistivité électrique supérieure à 500 Ohm.cm.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le précurseur a en outre les caractéristiques suivantes :

- 10 • coefficient d'adsorption de butane de 22 % à 47 %,
- indice d'iode d'au moins 900 mg/g,
- surface BET d'au moins 900 m²/g,
- dureté Ball Pan Hardness comprise entre 50 et 65 %.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que l'étape de neutralisation est effectuée avec de l'urée ou de l'ammoniaque.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le rapport Base/Précurseur est compris entre 0,1 et 0,3.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que le rapport Eau/Précurseur est compris entre 1,5 et 2,5.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que l'étape de neutralisation comporte un séchage pour ramener l'humidité du produit à une valeur inférieure à 10 %.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que l'étape d'activation est conduite à une température réactionnelle comprise entre 800 °C et 1000 °C.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, caractérisé en ce que l'étape d'activation est réalisée dans un four en présence de vapeur d'eau et/ou de dioxyde de carbone.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que le précurseur a une granulométrie supérieure au tamis ASTM n° 70 (212 microns), et il y a une étape de mise à granulométrie.

19. Utilisation du charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le traitement d'eau comportant des matières organiques.

5 20. Utilisation du charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour l'élimination de l'atrazine.

21. Utilisation du charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour l'élimination des chloramines.



1/3

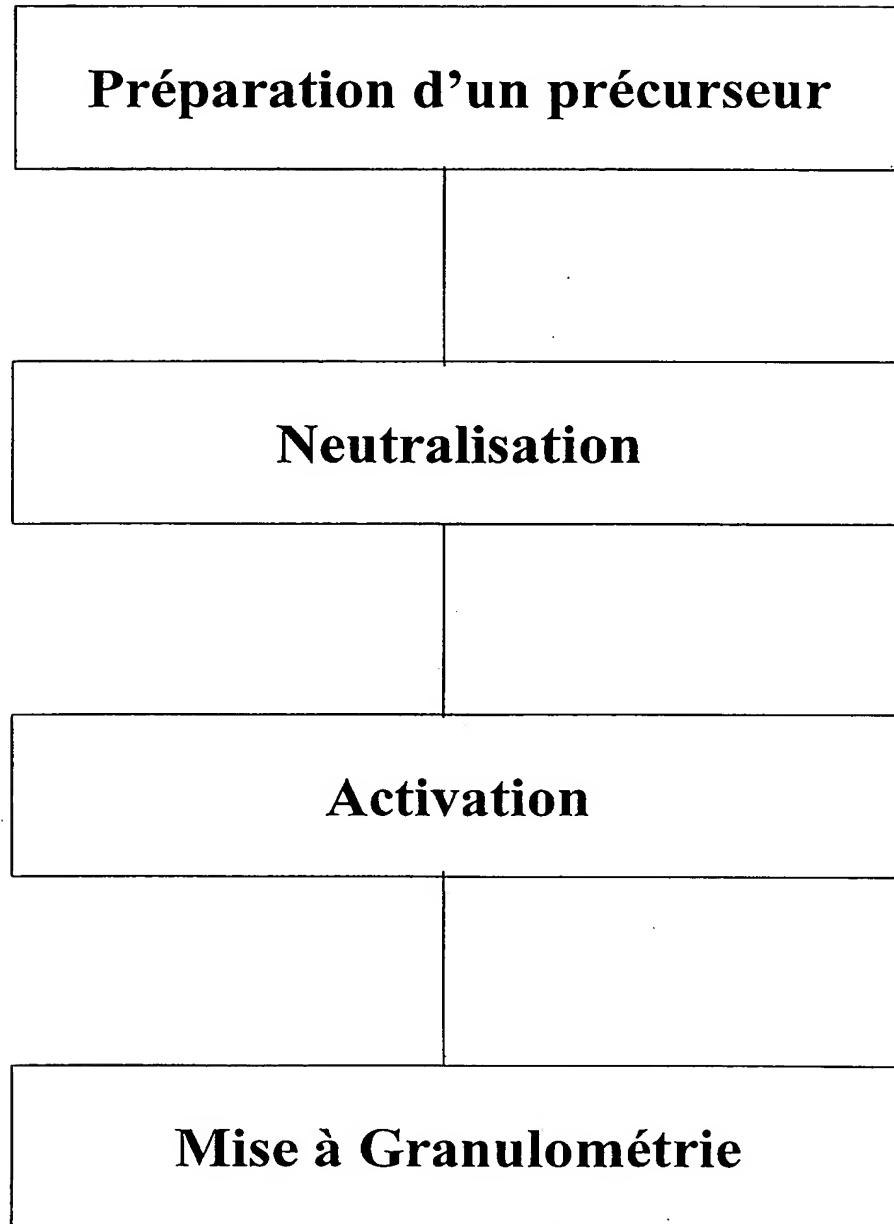


Fig. 1

2/3

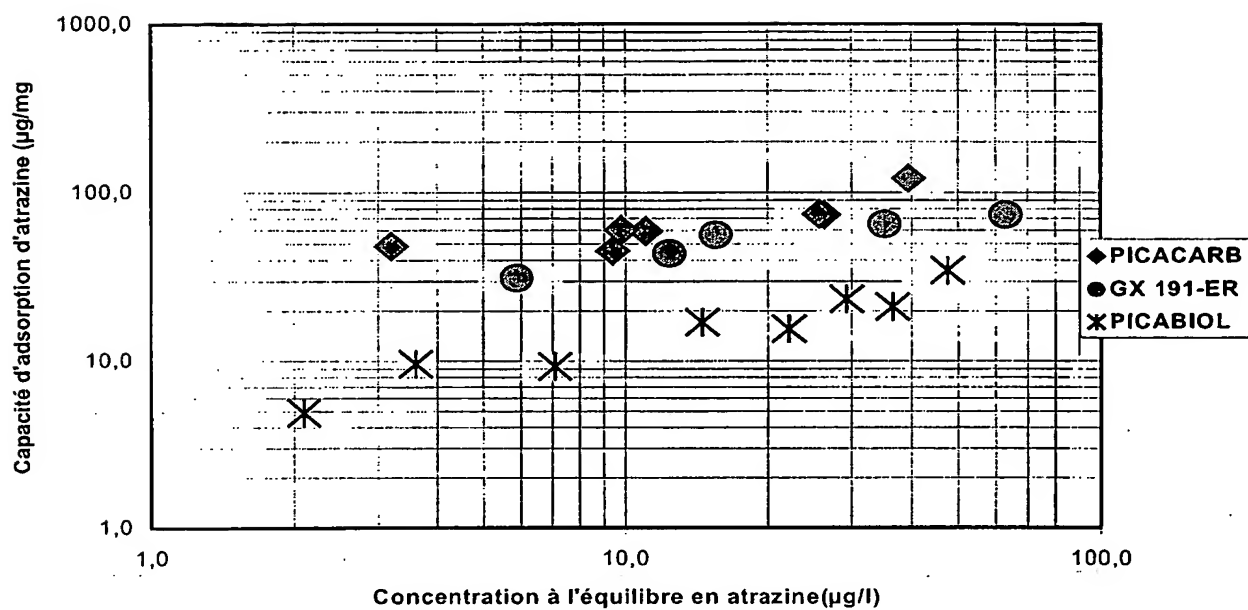


Fig. 2

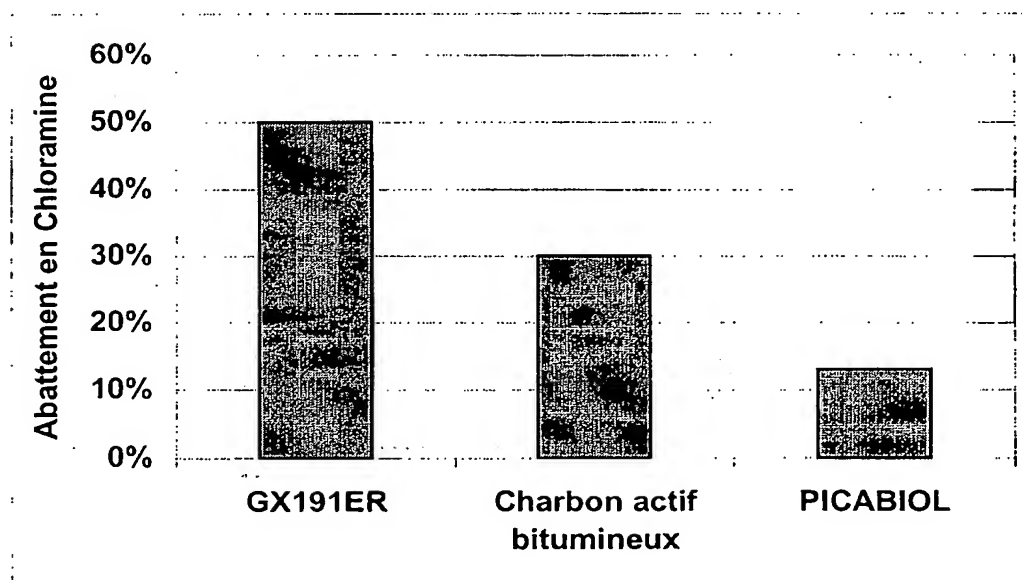


Fig. 4

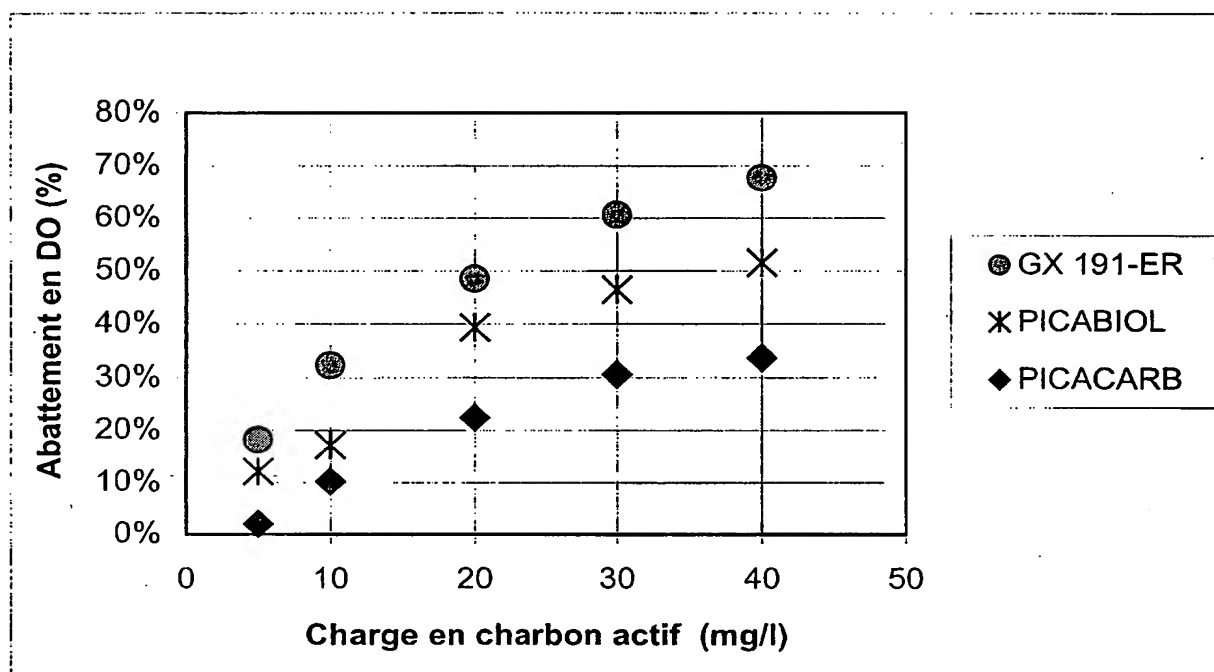


Fig. 3

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° **1. / 2.**
 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BIF022902/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0102820	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Charbon actif à capacité d'adsorption élevée et à faible teneur en résiduel phosphorique, son procédé de préparation et des applications.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PICA			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHESNEAU	
Prénoms		Manuel	
Adresse	Rue	13, rue des Sapins	
	Code postal et ville	45240	LA FERTE SAINT AUBIN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PILARD	
Prénoms		Myriam	
Adresse	Rue	34, rue Lantiez	
	Code postal et ville	75017	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		FLASSEUR	
Prénoms		Anne	
Adresse	Rue	Route de Lenay	
	Code postal et ville	18310	NOHANT EN GRACAY
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 28 Février 2001 François LEPELLETIER-BEAUFOND N°92.1151 RINUY, SANTARELLI	

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2./2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BIF022902/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0102820	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Charbon actif à capacité d'adsorption élevée et à faible teneur en résiduel phosphorique, son procédé de préparation et des applications.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
PICA			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DAGOIS	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	5, rue Malakoff	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 28 Février 2001 François LEPELLETIER-BEAUFOND N°92.1151 RINUY, SANTARELLI	